

*Abstract attached*



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 049 761  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81107021.8

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 K 5/00  
C 08 J 3/24

(22) Anmeldetag: 07.09.81

(30) Priorität: 15.10.80 DE 3038844

(71) Anmelder: Goeric & Co. GmbH & Co. KG  
Industriestrasse 3  
D-6800 Mannheim 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.04.82 Patentblatt 82/16

(22) Erfinder: Michel, Heinz, Dipl.-Ing.  
Lilienstrasse 42  
D-6901 Bammental(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(74) Vertreter: Ratzel, Gerhard, Dr.  
Seckenheimer Strasse 36a  
D-6800 Mannheim 1(DE)

(54) Verwendung eines ternären Salzgemisches zur Wärmeübertragung und/oder als Wärmespeicher.

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines ternären Salzgemisches zur Wärmeübertragung und/oder als Wärmespeicher, wobei man ein ternäres Salzgemisch aus Kalziumnitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , gegebenenfalls mit Kristallwasser, Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  einsetzt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht das ternäre Salzgemisch aus 44 Gew.-% Kalziumnitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 44 Gew.-% Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und 12 Gew.-% Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$ . Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des ternären Salzgemisches besteht aus 53 Gew.-% Kalziumnitrat mit Kristallwasser  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 37 Gew.-% Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und 10 Gew.-% Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$ . Bevorzugte Anwendungsweisen des ternären Salzgemisches sind solche beim Vulkanisieren von vulkanisierbaren Gegenständen, sowie zur Wärmeübertragung in Leitungen und Rohren und zur Wärmespeicherung.

EP 0 049 761 A1

- / -

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines ternären Salzgemisches zur Wärmeübertragung und/oder als Wärmespeicher.

5           Salzschorlen werden eingesetzt als Wärmeträger- bzw. Wärmespeichersalze und als Vulkanisiersalze.

Um z.B. bei chemischen Prozessen eine bestimmte Temperatur zu halten oder auf eine genaue Temperatur zu erwärmen, werden oft, vor allem bei höheren Temperaturen, Salzschorlen als Wärmeübertragungsmedien eingesetzt. Hier hat sich hauptsächlich 10           eine Salzmischung mit der Zusammensetzung

Kaliumnitrat $\text{KNO}_3$	53 Gew.-%
Natriumnitrat $\text{NaNO}_3$	7 Gew.-%
Natriumnitrit $\text{NaNO}_2$	40 Gew.-%

15           durchgesetzt.

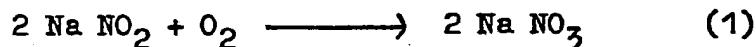
Diese Salzschorle hat den Nachteil, daß sie von Zeit zu Zeit ausgetauscht oder regeneriert werden muß, da durch Oxidieren des  $\text{NaNO}_2$ -Anteils, - es entsteht  $\text{NaNO}_3$ -, eine dauernde Änderung der Schmelze 20           hervorgerufen wird, die mit einem Anstieg der Schmelztemperatur gekoppelt ist. Der Schmelzpunkt

- 9 -

der Ausgangsmischung beträgt  $140^{\circ}\text{C}$ . Er kann durch die beschriebene Reaktion mit der Zeit auf  $200^{\circ}\text{C}$  erhöht werden.

Entscheidend für die noch zulässige Schmelztemperatur  
 5 ist die Temperatur, die im Vorrats-Tank erreicht werden kann; denn bei einem Störfall in der Anlage wird die gesamte SalzsSchmelze in den Tank abgelassen. Sie muß dort flüssig gehalten werden, da sie im erstarrten Zustand nicht mehr aus dem Tank zu entfernen ist. Die Folgen brauchen nicht weiter erklärt zu werden.  
 10

Man ist teilweise dazu übergegangen, die Schmelze mit Stickstoff zu überlagern, um die Reaktion (1)



15 zu unterbinden.

Bei Temperaturen ab  $300^{\circ}\text{C}$  bedingt jedoch die Überlagerung der Schmelze mit Stickstoff eine Disproportionierung des  $\text{Na NO}_2$  zu Nitrat,  $\text{Na}_2\text{O}$  und Stickstoff:



- 3 -

Diese Reaktion verläuft wesentlich langsamer als die Oxidation des Nitrits; durch das gebildete  $\text{Na}_2\text{O}$  entstehen jedoch erhebliche korrosionsbedingte Anforderungen an das Material der Anlage.

5 Um Gummi innerhalb eines großen Temperaturbereiches (  $-60^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  ) elastisch zu halten, muß es vulkanisiert werden. Man vermischt dazu den Rohkautschuk mit feinverteiltem Schwefel und einigen anderen Kautschuk-Hilfsstoffen. Diese vulkanisationsfähige Mischung wird dann auf Kalandern, Extrudern, Spritzpressen, Streichmaschinen u.a. weiter verarbeitet. Der Vulkanisationsprozeß geht bei  $100 - 180^\circ\text{C}$  vonstatten, und zwar entweder direkt bei der in der Hitze erfolgenden Formgebung der Vermischung, z.B. in beheizten Formen unter Druck oder durch nachträgliches Erhitzen in Dampf, Heißluft oder Salzsäume. Man benutzt mittlerweile auch Mikrowellen zum Erwärmen des Gummis auf Vulkanisationstemperatur. Bei Teilen mit stark unterschiedlichen Querschnitten kann diese Methode jedoch nicht angewendet werden.

10

15

20

Die Vulkanisation im Salzbad hat sich vor allem bei

- 4 -

der kontinuierlichen Erzeugung von Band- und Profilgummi durchgesetzt, da die Salzsenschmelze eine gleichmäßige Durchwärmung bei genau einzuhaltenden Temperaturen garantiert.

5 Die oben genannte Salzmischung wird auch hier benutzt.  
Da nach dem Vulkanisieren erhebliche Salzmengen an den Gummiteilen hängenbleiben, müssen diese in Wasser gewaschen werden. Hier bringt der Nitritanteil des Salzgemisches erhebliche Umweltprobleme mit sich.

10 Salzsenschmelzen gemäß dem bisherigen Stand der Technik weisen weiterhin den Nachteil eines hohen Schmelzpunktes ( $\geq 140^{\circ}\text{C}$ ) auf, und müssen somit bei hoher Temperatur verwendet werden.

15 Demgegenüber liegt vorliegender Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine nitritfreie Salzsenschmelze zu liefern, die keine Korrosionsprobleme durch  $\text{Na}_2\text{O}$ -Entstehung bietet, die die Umweltbelastung durch Nitrit vermeidet, die bei niedriger Temperatur schmilzt <sup>gegebenenfalls</sup> und <sup>geringen</sup> Energieverbrauch bedingt, leichter handhabbar ist und günstiger für

- 5 -

das Verfahren, da sie eine längere Abtropfzeit bis zum Erstarren der Schmelze ermöglicht, und die stabil ist bezüglich Oxidation und Zersetzung.

5

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs genannten Gattung dadurch gelöst, daß man ein ternäres Salzgemisch aus Kalziumnitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , gegebenenfalls mit Kristallwasser, Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$ , einsetzt.

10

In einer besonderen Ausführungsform wird ein ternäres Gemisch aus 44 Gew.-% Kalziumnitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 44 Gew.-% Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und 12 Gew.-% Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  eingesetzt.

15

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird ein ternäres Salzgemisch aus 53 Gew.-% Kalziumnitrat mit Kristallwasser  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 37 Gew.-% Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und 10 Gew.-% Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  eingesetzt.

20

Eine erfindungsgemäße kennzeichnende Verwendung ist das Vulkanisieren von vulkanisierbaren Gegenständen.

- 6 -

Eine weitere kennzeichnende Verwendung ist die  
Wärmespeicherung in Leitungen und Rohren.

5 Die neue Mischung ist nitritfrei; dadurch entfallen  
Umweltprobleme beim Waschen der mit dieser Salz-  
mischung behafteten Gegenstände.

10 Die neue Mischung hat einen tieferen Schmelzpunkt  
als die bisher übliche Salzsenschmelze, wodurch sich  
die Zeit, in der die Salzsenschmelze abtropfen kann,  
verlängert. Dies wiederum beeinflußt positiv den  
Salzverbrauch sowie die Belastung des Waschwassers.

Da die neue Mischung nitritfrei ist, findet keine  
Oxidationsreaktion (1) oder Zersetzungreaktion (2)  
statt und somit auch keine unerwünschte Erhöhung  
des Schmelzpunktes.

15 Das Wesen der Erfindung wird im folgenden näher  
erläutert, ohne daß dadurch die Erfindung einge-  
schränkt wird.

20 Der Schmelzpunkt der Salzmischung ist beim ersten  
Einschmelzen etwa  $130^{\circ}\text{C}$ . Wird das Hydrat benutzt,  
so liegt der Schmelzpunkt bei ca.  $80^{\circ}\text{C}$ . War die

- 7 -

Salzschmelze einmal eingeschmolzen, so hat sie  
keinen definierten Schmelzpunkt mehr, sondern  
geht mit sinkender Temperatur in einen hochviskosen,  
später plastischen und dann festen Zustand über.

5 Die erstarrte Schmelze besteht aus einem homogenen,  
amorphen, durchsichtigen glasähnlichen Stoff.

Hält man die Schmelze wasserfrei, so kann mit ihr bis  
ca.  $120^{\circ}\text{C}$  herab gearbeitet werden. Durch Wasserzu-  
gabe bzw. beim Arbeiten mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sind  
10 jedoch Arbeitstemperaturen bis ca  $60^{\circ}\text{C}$  herab zu  
erreichen.

Die Schmelze kann als Wärmeträger- bzw. Wärmespeicher-  
salz und als Vulkanisiersalz benutzt werden.

- 1 -

A n s p r ü c h e

1. Verwendung eines ternären Salzgemisches zur Wärmeübertragung und/oder als Wärmespeicher,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß man ein ternäres Salzgemisch aus Kalziumnitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , gegebenenfalls mit Kristallwasser, Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  einsetzt.
2. Verwendung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß man ein ternäres Salzgemisch aus 44 Gew.-% Kalziumnitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 44 Gew.-% Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und 12 Gew.-% Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  einsetzt.
3. Verwendung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß man ein ternäres Salzgemisch aus 53 Gew.-% Kalziumnitrat mit Kristallwasser  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 37 Gew.-% Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  und 10 Gew.-% Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  einsetzt.
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3 beim Vulkanisieren  
20 von vulkanisierbaren Gegenständen,

- 2 -

5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3 zur Wärmeübertragung in Leitungen und Rohren.
6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3 zur Wärmespeicherung.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

**0049761**

EP 81107021.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG I--C--
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	bereit: Anspruch	
	<p>DE - A1 - 2 639 173 (THE UNIVERSITY OF DELAWARE)</p> <p>* Seite 5, Zeilen 1-27 *</p> <p>--</p> <p>US - A - 2 375 760 (F.C. FAHNE-STOCK)</p> <p>* Patentansprüche 1-5; Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 41-60; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 1-7 *</p> <p>-----</p>	1-3  1	C 09 K 5/00 C 08 J 3/24
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete I--C--
			C 09 K C 08 J
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X von besonderer Bedeutung A technologischer Hintergrund O nichttechnische Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E kürzliche Anmeldung D in der Anmeldung angeführtes Dokument L aus anderer Grunde angeführtes Dokument B Mitglied der gleicher Patentfamilie übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	30-11-1981	PILLERSTORFF	

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

## End of Result Set

L7: Entry 9 of 9

File: DWPI

Apr 21, 1982

DERWENT-ACC-NO: 1982-33346E

DERWENT-WEEK: 198217

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Salt mixt. for heat-transfer and/or storage - contg. opt. hydrated calcium nitrate, potassium nitrate and sodium nitrate

INVENTOR: MICHEL, H

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
GOERIG & CO GMBH & CO KG	GOERN

PRIORITY-DATA: 1980DE-3038844 (October 15, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> EP 49761 A	April 21, 1982	G	011	
<input type="checkbox"/> DE 3038844 A	April 29, 1982		000	
<input type="checkbox"/> DE 3038844 C	July 1, 1982		000	

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

CITED-DOCUMENTS: DE 2639173; US 2375760

INT-CL (IPC): C08J 3/24; C09K 5/00

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 49761A

BASIC-ABSTRACT:

New ternary salt mixt. for heat-transfer and/or heat-storage contains Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, opt. contg. water of crystallisation, KNO<sub>3</sub> and NaNO<sub>3</sub>. Mixt. uses in (i) vulcanising vulcanisable articles, (ii) as heat-transfer agent in conduits and pipes and (iii) for heat- storage are specifically claimed.

The mixt. is nitrite-free, causes no environmental pollution problems on washing the treated articles, resists oxidn. and decompsn. and also increase in m.pt. (b). The mixt. has a lower m.pt. than standard fused salts, whereby the time in which the melt drips off is lengthened.

TITLE-TERMS: SALT MIXTURE HEAT TRANSFER STORAGE CONTAIN OPTION HYDRATED CALCIUM NITRATE POTASSIUM NITRATE SODIUM NITRATE

DERWENT-CLASS: A60 E37 G04

CPI-CODES: A11-C02; E33-E; E34-D03; G04-B01;

CHEMICAL-CODES: